#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. März 2001 (15.03.2001)

### (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/17347 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: A01N 25/10, 51/00, 43/653

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/08363

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. August 2000 (28.08,2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 42 808.5 8. September 1999 (08.09.1999)

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIMON, Joachim [DE/DE]; Am Broichgraben 62d, D-40589 Düsseldorf (DE). MÜLLER, Hanns-Peter [DE/DE]; Hollweg 20, D-51519 Odenthal (DE). PLATZEN, Hermann [DE/DE]; Liefenroth 38, D-51645 Gummersbach (DE).
- BAYER AKTIENGE-(74) Gemeinsamer Vertreter: SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SEED DRESSING AGENT FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: BEIZMITTEL-FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: Novel seed dressing agent formulations comprising of - at least one active agrochemical ingredient for the dressing of seeds, - a dispersion of biologically degradable polyester-polyurethane-polyureas in water whereby the solid content thereof is between 30 and 50 weight %. Said formulation also comprises additives. The invention also relates to a method for the production of a novel seed dressing agent formulation and the utilization thereof for the dressing of seeds.

(57) Zusammenfassung: Neue Beizmittel-Formulierungen, die aus mindestens einem zur Beizung von Saatgut geeigneten agrochemischen Wirkstoff, einer Dispersion von biologisch abbaubaren Polyester-polyurethan-polyharnstoffen in Wasser, deren Feststoffgehalt zwischen 30 und 50 Gew.-% liegt, sowie Zusatzstoffen bestehen, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Beizmittel-Formulierungen und deren Verwendung zum Beizen von Saatgut.



10

15

20

25

30

#### Beizmittel-Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Beizmittel-Formulierungen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Beizen von Saatgut.

Es ist bereits bekannt geworden, Saatgut mit trockenen, pulverförmigen Zubereitungen von agrochemischen Wirkstoffen in üblichen Mischern zu beizen. Nachteilig an dieser Methode ist aber, dass derartige Pulver an der Oberfläche des Saatgutes nur schlecht haften und deshalb ein Teil des Wirkstoffes durch Abrieb verloren geht. Ungünstig ist auch, dass mit trockenen Pulvern gebeiztes Saatgut bei der Anwendung staubt und der Anwender dadurch belästigt oder gar gefährdet wird.

Weiterhin ist es bekannt, Saatgut zu beizen, indem man Pulverformulierungen mit Wasser vermengt und die entstehenden Schlämmbeizen in geeigneten Apparaten mit dem Saatgut verrührt. Beeinträchtigend bei dieser Art der Saatgutbehandlung ist allerdings, dass die Mischung durch ständiges Rühren homogen gehalten werden muss, weil es sonst leicht zu Fehldosierungen kommt, die den Erfolg der Beizung in Frage stellen. Von Nachteil ist außerdem, dass Schlämmbeizen bei langen Mischzeiten zum Abstauben von der Oberfläche des Saatgutes neigen, so dass ebenso wie bei den Trockenbeizen ein Wirkstoffverlust eintreten kann.

Ferner ist bekannt, Beizen von agrochemischen Wirkstoffen in Form von Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen einzusetzen. Auch diese Methoden der Saatgutbehandlung sind aber nicht immer befriedigend. So enthalten Feuchtbeizen oft organische Lösungsmittel, die umweltbelastend sein können oder die Saatgutverträglichkeit der Beizen beeinträchtigen können. Emulsionsbeizen und Suspensionsbeizen müssen vor der Anwendung durch Zugabe von Wasser weiter verdünnt werden, damit eine ausreichend gleichmäßige Verteilung der Wirkstoffe auf dem Saatgut erzielt wird. Dieses ist vor allem beim Einsatz von Chargenmischern und bei der Hofbeizung nachteilig, weil durch den hohen Wasseranteil der Feuchtigkeitsgehalt



des Saatgutes stark erhöht und daher die Lagerfähigkeit des Saatgutes erheblich eingeschränkt wird.

Schließlich ist schon bekannt, die Abriebfestigkeit von gebeiztem Saatgut dadurch zu erhöhen, dass man den Beizmittel-Formulierungen filmbildende Polymere zufügt. Die biologischen Eigenschaften von derartig gebeiztem Saatgut sind aber nicht immer befriedigend. Ungünstig ist auch, dass in manchen Fällen Polymere als Rückstände verbleiben und dass nur Lösungen mit einem relativ niedrigen Gehalt an Polymeren verarbeitbar sind.

10

5

Es wurden nun neue Beizmittel-Formulierungen gefunden, die aus

- mindestens einem zur Beizung von Saatgut geeigneten agrochemischen Wirkstoff,

15

einer Dispersion von biologisch abbaubaren Polyester-polyurethan-polyharnstoffen in Wasser, deren Feststoffgehalt zwischen 30 und 50 Gew.-% liegt, sowie

#### 20 - Zusatzstoffen

bestehen.

- Weiterhin wurde gefunden, dass sich erfindungsgemäße Beizmittel-Formulierungen herstellen lassen, indem man
  - eine Dispersion von biologisch abbaubaren Polyester-polyurethan-polyhamstoffen in Wasser, deren Feststoffgehalt zwischen 30 und 50 Gew.-% liegt, mit

- mindestens einem zur Beizung von Saatgut geeigneten agrochemischen Wirkstoff
- und Zusatzstoffen

vermischt.

Schließlich wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen sich sehr gut zur Beizung von Saatgut verwenden lassen.

10

15

Im übrigen betrifft die Erfindung auch mit erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen gebeiztes Saatgut und dessen pflanzliches Vermehrungsmaterial.

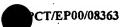
Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, dass sich die erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen gleichmäßig auf Saatgut auftragen lasen und einen Belag bilden, der einerseits die Keimfähigkeit des Saatgutes nicht beeinträchtigt und andererseits eine höhere Abriebfestigkeit aufweist als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Zubereitungen.

Die erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. So weisen sie gegenüber vergleichbaren, vorbekannten Zubereitungen einen relativ hohen Feststoffgehalt und einen verhältnismäßig niedrigen Anteil an Wasser auf. Dadurch vereinfacht sich die Trocknung, und auch die Lagerfähigkeit des gebeizten Saatgutes wird nicht durch zuviel Feuchtigkeit beeinträchtigt.

Günstig ist außerdem, dass die erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen eine relativ niedrige Viskosität besitzen und sich deshalb in einfacher Weise auf das Saatgut auftragen lassen. Ein weiterer Vorteil besteht schließlich darin, dass die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen erzeugten Beschichtungen eine

sehr günstige Freisetzungskinetik für die enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe

30 zeigen.



Die erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen enthalten einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe.

Unter agrochemischen Wirkstoffen sind im vorliegenden Zusammenhang alle zur Beizung von Saatgut üblichen Substanzen zu verstehen. Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide und Nematizide.

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

- 2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,
  - Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,
- Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,
- Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb,
  Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin,
  Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
  - Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
- 30 Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil,



Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox,

- 5 -

Guazatine,

5

WO 01/17347

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,

10 Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,

15

Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

20 Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos,

Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,

25 Quintozen (PCNB), Quinoxyfen,

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Technazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,



Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram,

5

8-tert.-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propyl-amino)-methyl-1,4-dioxa-spiro-[4,5]decan,

N-(R)-(1-(4-Chlorphenyl)-ethyl)-2,2-dichlor-1-ethyl-3t-methyl-1r-cyclopropancarbonsäureamid (Diastereomerengemisch oder einzelne Isomere),

10

[2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester und

1-Methyl-cyclohexyl-1-carbonsäure-(2,3-dichlor-4-hydroxy)-anilid.

15

20

30

Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:

Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz,
Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

10

15

5

Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,



Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phospharnidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

5

Quinalphos,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

10

Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos,

Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam,

Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin,

Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

15 Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

Die erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen enthalten eine Dispersion von

biologisch abbaubaren Polyester-polyurethan-polyharnstoffen in Wasser, deren Fest-

stoffgehalt zwischen 30 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 und 50 Gew.-%

20 liegt.

Bevorzugt sind Polyester-polyurethan-polyharnstoff-Dispersionen, die sich unter

Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Iso-

cyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 1:1 bis 2:1 herstellen lassen, indem

25 man

a) eine Diisocyanatkomponente, bestehend aus

Hexamethylendiisocyanat oder

Gemischen aus Hexamethylendiisocyanat mit insgesamt bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexyl-methan und/oder 1-Methyl-2,4(6)-diisocyanatocyclohexan

5

mit

b) einer Diolkomponente, bestehend aus

mindestens einem Polyesterdiol eines aus dem Hydroxylgruppengehalt berechenbaren Molekulargewichtes von 500 bis 10 000 aus (i) Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure und (ii) mindestens einem Alkandiol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder

einem Gemisch derartiger Polyesterdiole mit bis zu 32 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), an gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

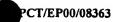
- c) einer Diaminkomponente in einer Menge von 2 bis 50 Äquivalent-%, bezogen
  20 auf die Gesamtmenge der in den Komponenten b) und c) vorliegenden, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, bestehend aus
  - Diaminosulfonaten der Formel

25  $H_2N-(-CH_2-)_n-NH-(-CH_2-)_m-SO_3Me$  (I)

in welcher

m und n unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 2 bis 6 stehen und

20



Me für Natrium oder Kalium steht,

oder

- Gemischen aus Diaminosulfonaten der Formel (I) mit bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente c), an Ethylendiamin,
  - d) gegebenenfalls hydrophilen Polyetheralkoholen der Formel

H-X-O-R (II)

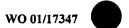
in welcher

- 15 R für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht, und
  - X eine Polyalkylenoxid-Kette des Molekulargewichtsbereichs 88 bis 4 000 bedeutet, deren Alkylenoxideinheiten zumindest zu 40 % aus Ethylenoxideinheiten und zum Rest aus Propylenoxideinheiten bestehen,

in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten b), c) und d), sowie

25 e) gegebenenfalls Wasser, welches nicht in die Berechnung des Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen eingeht,

umsetzt.



Zur Herstellung der wässrigen Dispersionen von Polyester-polyurethanpolyharnstoffen werden die bereits genannten Ausgangskomponenten a), b), c) und gegebenenfalls d) und/oder gegebenenfalls e) in den angegebenen Mengenverhältnissen eingesetzt.

5

Die Diisocyanatkomponente a) besteht vorzugsweise ausschließlich aus Hexamethylendiisocyanat oder einem Hexamethylendisocyanatgemisch mit insgesamt bis zu 60 Gew. % 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und/oder 4,4-Diisocyanatodicyclohexylmethan und/oder 1-Methyl-2,4(6)-diisocyanato-cyclohexan.

10

Die Diolkomponente b) besteht entweder aus mindestens einem Polyesterdiol oder aus einem Gemisch aus mindestens einem Polyesterdiol mit bis zu 32, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiols mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

15

20

Geeignete Polyesterdiole sind solche eines aus dem Hydroxylgruppengehalt errechenbaren Molekulargewichts von 500 bis 10 000, vorzugsweise 1 000 bis 2 500 auf Basis von (i) Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure und (ii) gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol und/oder 1,6-Hexandiol. Polyesterdiole, bei deren Herstellung ausschließlich Ethylenglykol und/oder 1,4-Butandiol als Diol eingesetzt wurden, sind besonders bevorzugt.

25

Bei den Hydroxylgruppen aufweisenden, als Kettenverlängerungsmitteln gegebenenfalls mitzuverwendenden, gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen handelt es sich um solche der soeben beispielhaft genannten Art.

30

Die Diaminkomponente c) besteht entweder aus aus Diaminosulfonaten der Formel (I) oder aus Gemischen derartiger Diaminosulfonate mit Ethylendiamin, welches, falls überhaupt, in Mengen von bis zu 90, vorzugsweise bis zu 70 Äquivalent-%, bezogen



auf die gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Aminogruppen der Komponente c) zum Einsatz gelangt. Ganz besonders bevorzugte Diaminosulfonate sind die Kaliumoder Natriumsalze der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure.

Die Diaminkomponente c) wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente b) mitverwendet.

Als Aufbaukomponenten d) kommen vorzugsweise hydrophile Polyetheralkohole der

Formel (II) in Betracht, in denen

- R für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und
- 15 X für eine Polyalkylenoxidkette des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 4 000 steht, in welcher mindestens 40 %, insbesondere mindestens 70 % und besonders bevorzugt 100 % der vorliegenden Alkylenoxideinheiten, Ethylenoxideinheiten und die restlichen Alkylenoxideinheiten Propylenoxideinheiten darstellen.

Besonders bevorzugt sind wässrige Dispersionen von Polyester-polyurethan-polyharnstoffen, die aus

- a) Hexamethylen-1,6-diisocyanat,
- b) Polyesterdiolen aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol

sowie

20

25

30 c) Kalium- oder Natriumsalz der N-(2-Aminoethyl)-2-amino-ethan-sulfonsäure

hergestellt werden und einen Feststoffgehalt von etwa 40 Gew.-% aufweisen.

Die Polyester-polyurethan-polyharnstoff-Dispersionen sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. DE-A 195 17 185).

Die erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen enthalten weiterhin einen oder mehrere Zusatzstoffe. Als Zusatzstoffe kommen dabei alle üblichen, in Beizmitteln einsetzbaren Komponenten in Betracht, wie zum Beispiel Farbstoffe, Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Entschäumer, Konservierungsmittel, eintrocknungsverzögernde Komponenten, Gefrierschutzmittel, sekundäre Verdickungsmittel, Lösungsmittel, Kleber und auch biologisch abbaubare Polymere, die sich von den Polyester-polyurethan-polyhamstoffen unterscheiden.

Als Farbstoffe, die in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle für derartige Zwecke üblichen Farbstoffe in Betracht. Dabei sind sowohl in Wasser wenig lösliche Pigmente als auch in Wasser lösliche Farbstoffe verwendbar. Als Beispiele genannt seien die unter den Bezeichnungen Rhodamin B, C.I. Pigment Red 112 und C.I. Solvent Red 1 bekannten Farbstoffe.

20

5

10

15

Als Netzmittel, die in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen, die Benetzung fördernden Stoffe in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkylnaphthalin-Sulfonate, wie Diisopropyl- oder Diisobutyl-naphthalin-Sulfonate.

25

30

Als Dispergiermittel und/oder Emulgatoren, die in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen nichtionischen, anionischen und kationischen Dispergiermittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind nichtionische oder anionische Dispergiermittel oder Gemische von nichtionischen oder anionischen Dispergiermitteln. Als geeignete nichtionische Dispergiermittel sind insbesondere



Ethylenoxid-Propylenoxid Blockpolymere, Alkylphenolpolyglykolether sowie Tristryrylphenolpolyglykolether und deren phosphatierte oder sulfatierte Derivate zu nennen. Geeignete anionische Dispergiermittel sind insbesondere Ligninsulfonate, Polyacrylsäuresalze und Arylsulfonat-Formaldehydkondensate.

5

Als Entschäumer können in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen schaumhemmenden Stoffe enthalten sein. Vorzugsweise verwendbar sind Silikonentschäumer und Magnesiumstearat.

10

Als Konservierungsmittel können in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe vorhanden sein. Beispielhaft genannt seien Dichlorophen und Benzylalkoholhemiformal.

15

20

Als eintrocknungsverzögernde Komponenten und als Gefrierschutzmittel, die in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Ethandiol, Propandiol und Polyethylenglykole verschiedener Molekulargewichte.

Als sekundäre Verdickungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise in Betracht kommen Cellulosederivate, Acrylsäurederivate, Xanthan, modifizierte Tone und hochdisperse Kieselsäure.

30

25

Als Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle in agrochemischen Mitteln einsetzbaren organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen Ketone, wie Methyl-isobutyl-keton und Cyclohexanon, ferner Amide, wie Dimethylformamid, weiterhin cyclische

25

Verbindungen, wie N-Methyl-pyrrolidon, N-Octyl-pyrrolidon, N-Dodecyl-pyrrolidon, N-Octyl-caprolactam, N-Dodecyl-caprolactam und γ-Butyrolacton, darüber hinaus stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid, ferner aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, außerdem Ester, wie Propylenglykol-monomethylether-acetat, Adipinsäure-dibutylester, Essigsäurehexylester, Essigsäure-heptylester, Zitronensäure-tri-n-butylester, Phthalsäure-diethylester und Phthalsäure-di-n-butylester, und weiterhin Alkohole, wie Ethanol, n- und i-Propanol, n- und i-Butanol, n- und i-Amylalkohol, Benzylalkohol und 1-Methoxy-2-propanol.

- Als Kleber, die in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen in Beizmitteln einsetzbaren Bindemittel in Frage. Vorzugsweise genannt seien Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Tylose.
- Als polymere Zumischkomponenten, die in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen neben Polyester-polyurethan-polyharnstoffen enthalten sein können, kommen übliche biologisch abbaubare, natürliche und synthetische Stoffe in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen Polyester, Polyetherester, Copolyester, Polyanhydride, Polyesterurethane, thermoplastische Polysaccharide oder Polysaccharid-Derivate, und auch Polyester, Polyetherester und Polyesteramide, die aliphatische und aromatische Estergruppierungen enthalten.

Besonders bevorzugte Zumischkomponenten sind Polyester, wie Polylactid, Polyglycolid, Polycaprolacton, Polyhydroxyalkanolate, Polyasparaginsäure und Polytartrate, ferner thermoplastische Polysaccharide, wie Celluloseester, Celluloseether, Celluloseetherester und Stärke-Derivate, wie Stärkeester, und auch thermoplastische Stärke.

Die Konzentrationen an den einzelnen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. So liegt der Gehalt

WO 01/17347 CT/EP00/08363

an agrochemischen Wirkstoffen im allgemeinen zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gew.-%,

an wässriger Polyester-polyurethan-polyharnstoff-Dispersion im allgemeinen zwischen 5 und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 8 und 12 Gew.-%,

und

15

20

an Zusatzstoffen im allgemeinen zwischen 20 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 und 60 Gew.-%.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen als Ausgangsmaterialien alle diejenigen agrochemischen Wirkstoffe, Polyester-polyurethan-polyharnstoff-Dispersionen und Zusatzstoffe in Betracht, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen genannt wurden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im allgemeinen so vor, dass man die Komponenten in den gewünschten Mengen in beliebiger Reihenfolge miteinander unter Rühren vermischt. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung in der Weise, dass man zunächst eine Vormischung aus einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen und Zusatzstoffen zubereitet und diese Vormischung dann mit einer wässrigen Polyester-polyurethan-polyharnstoff-Dispersion versetzt.

- Die Temperaturen können bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 10°C und 70°C, vorzugsweise zwischen 15°C und 50°C.
- 30 Mit den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen kann Saatgut der verschiedensten Art behandelt werden. So lassen sich die erfindungsgemäß verwendbaren

10

15

20

Formulierungen einsetzen zur Beizung des Saatgutes von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer und Triticale, sowie des Saatgutes von Mais, Raps, Erbsen, Ackerbohnen, Baumwolle, Sonnenblumen und Rüben oder auch von Gemüsesaatgut der verschiedensten Natur. Die erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen können auch zum Beizen von Saatgut transgener Pflanzen eingesetzt werden. Dabei können im Zusammenwirken mit den durch Expression gebildeten Substanzen auch synergistische Effekte auftreten.

Zur Behandlung von Saatgut mit den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen kommen alle üblicherweise für die Beizung einsetzbaren Mischgeräte in Betracht. Im einzelnen geht man bei der Beizung so vor, dass man das Saatgut in einen Mischer gibt, die jeweils gewünschte Menge an Beizmittel-Formulierung entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser hinzufügt und bis zur gleichmäßigen Verteilung der Formulierung auf dem Saatgut mischt. Gegebenenfalls schließt sich ein Trocknungsvorgang an.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen, nach deren Gehalt in den Formulierungen und nach dem Saatgut.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierungen gehen aus den folgenden Beispielen hervor.

WO 01/17347 PCT/EP00/08363

#### Herstellungsbeispiele

#### Beispiel 1

5

10

15

20

25

30

Zur Herstellung einer Polyester-polyurethan-polyharnstoff-Dispersion werden 170 g eines Polyesterdiols des Molekulargewichts 1700 aus Adipinsäure und einem Gemisch aus 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol im Gewichtsverhältnis 1,9:1 innerhalb von 60 Minuten bei 120°C im Vakuum entgast. Unter Stickstoff werden dem Ansatz 0,2 ml Benzoylchlorid und in einem Guss 30,1 g Hexamethylendiisocyanat zugeführt. Nach 30 Minuten Rühren bei 120°C beträgt der NCO-Gehalt 3,2 %. Man löst das Prepolymer bei 50°C in 500 g Aceton, kühlt auf Raumtemperatur und gibt unter schnellem Rühren eine Mischung aus 9,7 g einer 50 %igen, wässrigen Lösung von Natriumsalz der N-(2-Amino-ethyl)-2-amino-ethan-sulfonsäure und 1,51 g Ethylendiamin und 20 g Wasser zur acetonischen Lösung. Nach 15 Minuten Rühren wird mit 300 g Wasser versetzt und das Aceton bis 60°C und 140 mbar entfernt. Als Destillationsrückstand verbleiben 505 g Produkt. Nach dem Verdünnen mit 11 g Wasser erhält man eine 40 %ige, dünnflüssige, weiße Polyurethanharnstoffdispersion.

Eine Probe der Disperson wird mit Wasser verdünnt, auf eine Glasplatte gegossen und getrocknet. Man erhält eine klare, klebfreie Folie mit einer Reißdehnung von mehr als 200 %. Die Schichtdicke beträgt 0,25 mm.

Im Folienkompostiertest erfolgte der Abbau innerhalb von 2 Monaten. Im kontrollierten Kompostier-Test gemäß DIN V 54 900 wurde innerhalb von 55 Tagen 90 % zu CO<sub>2</sub> umgesetzt.

#### Beispiel 2

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Beizmittel-Formulierung vermischt man jeweils 100 g einer handelsüblichen Beiz-Formulierung mit einem Gehalt von 70 g Imidacloprid bei Raumtemperatur unter Rühren

- a) mit 10 ml
- b) mit 20 ml und
- c) mit 40 ml

der im Beispiel 1 beschriebenen Polyester-polyurethan-polyharnstoff-Dispersion. Man erhält auf diese Weise jeweils eine niedrig viskose Slurry-Formulierung.

#### Verwendungsbeispiele

10

## Beispiel A

In einer automatischen Beiztrommel werden jeweils 20 kg Saatmais mit

- 15 a) mit 110 ml
  - b) mit 120 ml und
  - c) mit 140 ml

der im Beispiel 2 unter a), b) oder c) beschriebenen Beizmittel-Formulierungen versetzt 20 und jeweils 6 Sekunden lang gemischt. Man erhält auf diese Weise jeweils ein Saatgut, auf dessen Oberfläche die Formulierung gleichmäßig verteilt ist.

#### **Abriebtest**

Zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Beizformulierung auf Saatgut werden jeweils 2 000 g des im Beispiel A beschriebenen, gebeizten Maissaatgutes mit einem pneumatischen Einzelkornsägerät ausgesät. Der dabei anfallende Abrieb in Korngrößen von <0,1 mm wird ermittelt und in Prozent der aufgebeizten Feststoffmenge angegeben.

30

Die Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.



## Tabelle

5

Formulierung	Abrieb in %		
Erfindungsgemäß:			
Beispiel 2a	6		
Beispiel 2b	4		
Beispiel 2c	3,5		
Bekannt:			
Kontrolle*	10		

5 \* Es wurde eine handelsübliche Beizformulierung mit einem Gehalt von 70 % Imidacloprid eingesetzt.



## Patentansprüche

WO 01/17347

10

20

- 1. Beizmittel-Formulierungen, bestehend aus
- 5 mindestens einem zur Beizung von Saatgut geeigneten agrochemischen Wirkstoff,

-21 -

- einer Dispersion von biologisch abbaubaren Polyester-polyurethanpolyharnstoffen in Wasser, deren Feststoffgehalt zwischen 30 und 50 Gew.-% liegt, sowie
  - Zusatzstoffen.
- Beizmittel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
   Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide und/oder Nematizide als agrochemische Wirkstoffe enthalten sind.
  - 3. Beizmittel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Imidacloprid als agrochemischer Wirkstoff enthalten ist.
  - 4. Beizmittel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Triadimenol als agrochemischer Wirkstoff enthalten ist.
- Verfahren zur Herstellung von Beizmittel-Formulierungen gemäß Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet, dass man
  - eine Dispersion von biologisch abbaubaren Polyester-polyurethanpolyharnstoffen in Wasser, deren Feststoffgehalt zwischen 30 und 50 Gew.-% liegt, mit



- mindestens einem zur Beizung von Saatgut geeigneten agrochemischen Wirkstoff
- und Zusatzstoffen

vermischt.

6. Verwendung von Beizmittel-Formulierungen gemäß Anspruch 1 zur Beizung von Saatgut.

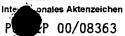
- 7. Verfahren zur Beizung von Saatgut, dadurch gekennzeichnet, dass man Saatgut mit Beizmittel-Formulieurngen gemäß Anspruch 1 vermischt und gegebenenfalls anschließend trocknet.
- 15 8. Mit Beizmittel-Formulierungen gemäß Anspruch 1 gebeiztes Saatgut und dessen pflanzliches Vermehrungsgut.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N25/10 A01N A01N51/00 A01N43/653 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) AO1N IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. 1,2,5-8X DE 195 17 185 A (BAYER AG) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application 3.4 the whole document Υ See in particular page 4, lines 53,57 and 58 DE 196 31 320 A (BAYER AG) 3,4 5 February 1998 (1998-02-05) page 2, line 3 - line 18 1-8 Α page 2, line 46 - line 68 page 3, line 17 - line 66 page 6, line 8 - line 13; example 7 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed \*&\* document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 15/01/2001 4 January 2001 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Muellners, W Fax: (+31-70) 340-3016

Inte one cation No PCT/EP 00/08363

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19517185	Α	14-11-1996	AT 188974 T DE 59604236 D WO 9635733 A EP 0824557 A ES 2142583 T JP 11504965 T US 5961906 A	15-02-2000 24-02-2000 14-11-1996 25-02-1998 16-04-2000 11-05-1999 05-10-1999
DE 19631320	Α	05-02-1998	AU 4114897 A BR 9711013 A CN 1232365 A WO 9805197 A EP 0920248 A	25-02-1998 17-08-1999 20-10-1999 12-02-1998 09-06-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES I PK 7 A01N25/10 A01N51/00 A01N51/00 A01N43/653 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, PAJ, EPO-Internal C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X DE 195 17 185 A (BAYER AG) 1,2,5-8 14. November 1996 (1996-11-14) in der Anmeldung erwähnt Υ das ganze Dokument 3,4 siehe insbesondere Seite 4, Zeilen 53, 57 und 58 DE 196 31 320 A (BAYER AG) 3,4 5. Februar 1998 (1998-02-05) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 18 Α 1-8 Seite 2, Zeile 46 - Zeile 68 Seite 3, Zeile 17 - Zeile 66 Seite 6, Zeile 8 - Zeile 13; Beispiel 7 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie entnehmen 'T' Spälere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer T\u00e4tigkeit beruhend betrachtet werden \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 4. Januar 2001 15/01/2001 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

Muellners. W

NL - 2280 HV Rijswijk

Fax: (+31-70) 340-3016

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die

en Patentfamilie gehören

Inter. 'nales Menzeichen
PCT/EP 8363

Im Recherchenber angeführtes Patentdol		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19517185	A	14-11-1996	AT DE WO EP ES JP US	188974 T 59604236 D 9635733 A 0824557 A 2142583 T 11504965 T 5961906 A	15-02-2000 24-02-2000 14-11-1996 25-02-1998 16-04-2000 11-05-1999 05-10-1999
DE 19631320	Α	05-02-1998	AU BR CN WO EP	4114897 A 9711013 A 1232365 A 9805197 A 0920248 A	25-02-1998 17-08-1999 20-10-1999 12-02-1998 09-06-1999

# THIS PAGE BLANK (USPTO)